



特 許 願 ( 4 )



① 日本国特許庁  
公開特許公報

特許庁長官殿

発 明 の 名 称

圧電性磁器

発 明 者

東京都港区芝五丁目33番1号  
日本電気株式会社内日本電気株式会社  
代表取締役  
大 野 昌 治

特 許 出 願 人

東京都港区芝五丁目33番  
(423) 日本電気株式会社

代表者 小林 宏 治

代 理 人

〒108 東京都港区芝五丁目33番1号  
日本電気株式会社内(6591) 弁護士 内 原 晋  
電話 東京 (03) 454-1111 (大代表)

添付書類の目録

明 細 書	1通
要 約 書	1通
委 任 状	1通
願 書 別 本	1通

昭和 年 月 日  
48. 8. 15

①特開昭 50-47193

④公開日 昭50.(1975) 4.26

②特願昭 48-91992

②出願日 昭48.(1973) 8.15

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

2112 57

6439 41

⑤日本分類

62 C23

203C.13

⑥Int.Cl?

H029 3/00

## 明 細 書

## 1. 発明の名称 圧電性磁器

## 2. 特許請求の範囲

$\text{KNbO}_3$  -  $\text{NaNbO}_3$  -  $\text{LiNbO}_3$  で構成される主成分固  
溶体組成物に副成分として酸化マンガ (MnO) を  
含有せしめることを特徴とする圧電性磁器。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は機械的品質係数を低い値に保持しなが  
ら電気機械結合係数を増大および脚電率を低下せ  
しめた圧電性磁器にかかり、その主目的とする所  
は、超音波探傷器における振動子の振動子材料を  
提供することにある。

本発明の圧電性磁器はニオブ酸カリウム ( $\text{KNbO}_3$ )  
- ニオブ酸ナトリウム ( $\text{NaNbO}_3$ ) - ニオブ酸リチ  
ウム ( $\text{LiNbO}_3$ ) 系固溶体に副成分として酸化マン  
ガン (MnO) を含有せしめた固溶体で構成される。

本発明にかかる圧電性磁器の主たる応用目的で  
ある超音波探傷器では、探傷に用いる周波数は、  
200 KHz ~ 25 MHz の範囲内のものが大部分で

あり、特に 1 ~ 5 MHz の範囲のものが最もよく用  
いられている。すなわち高い周波数領域で使用さ  
れるために探傷器用振動子の脚電率はできるだけ  
小さいことが望まれる。

そして、電気振動を超音波振動に変え、また超音  
波振動を電気振動に変える電気音響交換能率は電  
気機械結合係数の 2 乗に比例する。電気機械結合  
係数が大きいほど感度がよくなる。

さらに現在もつとも広く使用されている超音波探  
傷器はパルス式探傷器である。このパルス式探傷  
器では分解能を上げるために細いパルスを送受す  
る必要があり、このためには振動子の機械的品質  
係数 (Qm) が小さいことが望まれる。

従来この振動子材料としては水晶、チタン酸バ  
リウム系磁器、ジルコンチタン酸鉛系磁器または  
、 $\text{KNbO}_3$  -  $\text{NaNbO}_3$  二成分系磁器が用いられてきた  
。しかしながら水晶では電気音響交換能率がよく  
なく機械的品質係数 (Qm) が大きいし、チタン酸  
バリウム系磁器やジルコンチタン酸鉛系磁器では  
脚電率が高くなり  $\text{KNbO}_3$  -  $\text{NaNbO}_3$  系磁器では結晶

型の変動温度が低いために温度に対する安定度が悪いという欠点があつた。そして水晶などの機械的品質係数( $q_m$ )の高い振動子の場合、振動子の温度の共振を押えてパルス幅の増大を防止し分解能を高めるためダンパーを用いる必要があつた。

そこで本発明者達は先に  $\text{KNbO}_3$ - $\text{NaNbO}_3$ - $\text{LiNbO}_3$  で構成される固溶体を合成し、焼結性が容易で、誘電率や誘電損失の小さい、しかも圧方向の電気機械結合係数の高い、そして機械的品質係数の低い特性を示すことを見出し、特願昭48-38952号として提案した。

本発明は  $\text{KNbO}_3$ - $\text{NaNbO}_3$ - $\text{LiNbO}_3$  で構成される主成分組成物に副成分として酸化マンガン( $\text{MnO}$ )を含有せしめることにより低い  $q_m$  値を保持しながら誘電率を更に低下せしめたり、電気機械結合係数を増大せしめ、超音波探傷器用振動子材料として優れた特性を持つ材料に改善されている。

次に本発明を実施例によつて具体的に説明する。  
実施例

本発明の機器を得る出発原料として、炭酸カリ

ウム( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )、炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、炭酸マンガ  
( $\text{MnCO}_3$ )の各粉末を用いた。

各粉末を所定量秤量し、無水エタノールを用いてボールミルで混合した。混合粉末を乾燥後700℃ないし1000℃で予焼した。

粉砕後700 $\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で成型し、1000℃ないし1280℃で空気中において焼結した。

得られた焼結磁器に銀電極を焼き付けて、シリコンオイル中100℃で4 $\text{KV}/\text{mm}$ の電界を30分印加して分極した。

以上のよう圧電的に活性化した後24時間放置し、圧電性を評価するために圧方向振動における電気機械結合係数( $k_r$ )、機械的品質係数( $q_m$ )を測定した。 $k_r$ や $q_m$ の測定は、I、R、Zの標準回路の方法に従い、 $k_r$ の値の計算は共振および反共振周波数から計算する方式のものを採用した。

また誘電率は1MHzで測定した。

第 1 表

No.	主成分組成			MnO 含有量 (wt%)	焼成 温度℃	$k_r$	$q_m$	$\epsilon$	$\tan\delta$
	X	Y	Z						
1*	0.05	0.85	0.10	0	1200	17.5	460	122	4.0
2	"	"	"	0.2	"	21.6	560	113	3.5
3*	0.10	0.84	0.06	0	1170	22.4	290	140	2.8
4	"	"	"	0.2	"	29.6	275	120	2.5
5*	0.09	0.83	0.08	0	1160	27.3	220	122	2.1
6	"	"	"	0.2	"	31.4	320	112	2.0
7*	0.09	0.81	0.10	0	1150	28.5	340	106	2.0
8	"	"	"	0.2	"	30.9	410	96	2.0
9*	0.09	0.78	0.13	0	1130	29.7	370	100	2.2
10	"	"	"	0.2	"	31.2	350	92	1.5
11*	0.09	0.75	0.16	0	1130	27.4	490	91	2.0
12	"	"	"	0.2	"	28.9	450	86	1.8
13*	0.19	0.76	0.05	0	1140	28.8	400	160	1.9
14	"	"	"	0.2	"	30.3	200	150	1.6

注) Noに\*印を付したものは本発明に含まれない組成物である。

$\text{KNbO}_3$ - $\text{NaNbO}_3$ - $\text{LiNbO}_3$  固溶体を  $\text{K}_x\text{Na}_y\text{Li}_z\text{NbO}_3$  (x

ただし $x+y+z=1.00$ )と表わした時の $x, y, z$ と副成分である酸化マンガン( $\text{MnO}$ )の含有量の代表的な値と焼成温度 $k_r, q_m, \epsilon, \tan\delta$ との関係を第1表に示す。

第1表のNo 3とNo 4の例を比較すれば明らかのように $\text{KNbO}_3$ - $\text{NaNbO}_3$ - $\text{LiNbO}_3$ の三成分固溶体に副成分として酸化マンガン( $\text{MnO}$ )を含有せしめれば、低い $q_m$ 値を保持しながら電気機械結合係数( $k_r$ )を増大させ、誘電率( $\epsilon$ )を低下せしめて、超音波探傷器用振動子材料として優れた圧電性磁器に改善されている。

代理人 弁護士 内原 晋

特開 昭50-47193(3)

手続補正書(自発)

昭和 年 月 日  
48.10.31

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和48年 特許 願第 91992 号
2. 発明の名称 圧電性磁気
3. 補正をする者

事件との関係

出 願 人

東京都港区芝五丁目33番1号

(423)

日本電気株式会社

代表者 小林 宏 治

4. 代 理 人

東京都港区芝五丁目33番1号

日本電気株式会社内

(6591)

弁理士 内 原 晋

電話 東京03454-1111(大代表)

5. 補正の対象

願書の発明の名称の欄および明  
細書の発明の詳細な説明の欄 特許庁

6. 補正の内容

- (1) 願書の発明の名称の欄に「圧電性磁気」とあるを「圧電性磁器」と補正する。
- (2) 明細書第4項第2行目の「(Hb203)」を「(Hb206)」と補正する。
- (3) 同第4頁第19行目の「MHZ」を「kHz」と補正する。
- (4) 同第6頁第3行目の「tens」を「tan」と補正する。

代理人 弁理士 内 原 晋

収入  
印紙  
(2,000円)

特 許 願 (4)

正

手続補正書(自発)

昭和 年 月 日  
49.11.15

特許庁長官 殿

発 明 の 名 称

圧電性磁器

発 明 者

東京都港区芝五丁目33番1号

日本電気株式会社内

小林 宏 治

代表者

同所 大 野 晋 治

特 許 出 願 人

東京都港区芝五丁目33番1号

(423) 日本電気株式会社

代表者 小林 宏 治

代 理 人

〒108 東京都港区芝五丁目33番1号

日本電気株式会社内

(6591) 弁理士 内 原 晋

電話 東京 (03) 454-1111(大代表)

添付書類の目録

明 細 書	1通
図 面	1通
委任状	1通
願書副本	1通

/行願

1. 事件の表示 昭和48年 特許 願第 91992 号
2. 発明の名称 圧電性磁器
3. 補正をする者

事件との関係

出 願 人

東京都港区芝五丁目33番1号

(423)

日本電気株式会社

代表者 小林 宏 治

4. 代 理 人

東京都港区芝五丁目33番1号

日本電気株式会社内

(6591)

弁理士 内 原 晋

電話 東京03454-1111(大代表)

## 5. 補正の対象

明細書の全文

## 6. 補正の内容

## (1) 別紙のとおり

代理人 弁理士 内 原 青

## 1. 発明の名称 圧電性磁器

## 2. 特許請求の範囲

主成分組成が  $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3\text{-LiNbO}_3$  で構成され、これを  $\text{K}_x\text{Na}_y\text{Li}_z\text{NbO}_3$  とし、 $x+y+z=1.00$  と表わした時に  $x, y, z$  がそれぞれ

x	y	z
0.05	0.98	0.02
0.40	0.40	0.02
0.40	0.40	0.20
0.04	0.76	0.20

で表わされる組成範囲内にある配合比を持ち、副成分として酸化マンガン ( $\text{MnO}$ ) を主成分に対して 0.05~0.5 モル% の範囲で含有する圧電性磁器

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は機械的品質係数を低い値に保持した

から電気機械結合係数を増大および誘電率を低下せしめた圧電性磁器にかかり、その主目的とする所は、超音波探傷器における振動子の振動子材料を提供することにある。

本発明の圧電性磁器はニオブ酸カリウム ( $\text{KNbO}_3$ ) - ニオブ酸ナトリウム ( $\text{NaNbO}_3$ ) - ニオブ酸リチウム ( $\text{LiNbO}_3$ ) 系固溶体に副成分として酸化マンガン ( $\text{MnO}$ ) を含有せしめた固溶体で構成される。

本発明にかかる圧電性磁器の主たる応用目的である超音波探傷器では、探傷に用いる周波数は、200kHz~25MHz の範囲内のものが大部分であり、特に 1~5MHz の範囲のものが最もよく用いられている。すなわち、高い周波数領域で使用されるために探傷器用振動子の誘電率は、できるだけ小さいことが望まれる。

そして、電気振動を超音波振動に変え、また、超音波振動を電気振動に変える電気音響変換率は、電気機械結合係数の 2 乗に比例する。電気機械結合係数が高いほど感度がよくなる。

さらに、現在もつとも広く使用されている超音波探傷器は、パルス式探傷器である。このパルス式探傷器では、分解能を上げるために鋭いパルスを送受する必要があり、このためには、振動子の機械的品質係数 ( $Q_m$ ) が小さいことが望まれる。

従来、この振動子材料としては、水晶、チタン酸バリウム系磁器、ジルコンチタン酸鉛系磁器、または、 $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$  二成分系磁器が用いられてきた。しかしながら、水晶では電気音響変換率がよくなく機械的品質係数 ( $Q_m$ ) が大きいし、チタン酸バリウム系磁器やジルコンチタン酸鉛系磁器では誘電率が高くなり、 $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$  系磁器では結晶型の変態温度が低いために温度に対する安定度が悪いという欠点があつた。そして、水晶などの機械的品質係数 ( $Q_m$ ) の高い振動子の場合は、振動子の温度の共振を押えてパルス幅の増大を防止し、分解能を高めるためダンパーを用いる必要があつた。

そこで、本発明者達は、先に  $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3\text{-LiNbO}_3$  で構成される固溶体を合成し、焼結性

が容易で、誘電率や誘電損失の小さい、しかも、  
径方向の電気機械結合係数の高い、そして、機械  
的品質係数の低い特性を示すことを見出し、特願  
昭48-88952号として提案した。

ここで有効な組成は、 $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3\text{-LiNbO}_3$   
を  $\text{K}_x\text{Na}_y\text{Li}_z\text{NbO}_3$  と表現した時に、 $x+y+z$   
= 1.00 であつ、 $x, y, z$  がそれぞれ

x	y	z
0.05	0.98	0.02
0.49	0.49	0.02
0.40	0.40	0.20
0.04	0.76	0.20

なる範囲内にあることを明らかにした。

本発明は、上記組成範囲内の主成分組成物に副  
成分として酸化マンガン ( $\text{MnO}$ ) を含有せしめる  
ことにより、低い  $Q_m$  値を保持しながら誘電率を  
更に低下せしめたり電気機械結合係数を増大せし  
めしかも、そのばらつき (標準偏差) を小さくし  
超音波振動器用振動子材料として量産性に富む便  
れた特性を持つ材料に改善されている。

次に、本発明を実施例によって、具体的に説明  
する。

#### 実施例

本発明の磁器を得る出発原料として炭酸カリウ  
ム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )、炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、酸化ニ  
オブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、炭酸マ  
ンガン ( $\text{MnCO}_3$ ) の各粉末を用いた。

各粉末を所定量秤量し、無水エタノールを用い  
てボールミルで混合した。混合粉末を乾燥後 70  
0℃ ないし 1000℃ で予焼した。

粉碎後 700  $\text{kg}/\text{cm}^2$  の圧力で成型し、1000℃  
ないし 1280℃ で空気中において焼結した。

得られた焼結磁器を 1mm に切断した後銀電極を焼  
き付けて、シリコンオイル中 100℃ で 4 時間し  
5KV/mm の電界を 80 分印加して分極した。

以上のように圧電的に活性化した後、24 時間  
放置し、圧電性を評価するために、径方向振動に  
かける電気機械結合係数 ( $k_r$ )、機械的品質係  
数 ( $Q_m$ ) を測定した。 $k_r$  や  $Q_m$  の測定は、1, 2, E  
の標準回路の方法に従い、 $k_r$  の値の計算は共振ホ

よび反共振周波数から計算する方式のものを採用  
した。

また、誘電率は 1MHz で測定した。

なお  $k_r$  の平均値および標準偏差は、各組成と  
も 80 枚の試料より計算したものである。

$\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3\text{-LiNbO}_3$  固溶体を  $\text{K}_x\text{Na}_y\text{Li}_z$   
 $\text{NbO}_3$  (ただし  $x+y+z=1.00$ ) と表わした時  
の  $x, y, z$  と副成分である酸化マンガン ( $\text{MnO}$ )  
の含有量の代表的な値と、 $k_r$  の平均値、 $k_r$  の  
標準偏差  $Q_m$ 、および  $Q_m$  との関係を表 1 に示  
す。

以下空白

表 1

組成	主成分組成	MnO の含有量 (モル%)	$k_r$ の平均値 (例)	$k_r$ の標準偏差 (例)	$Q_m$	$k_r$ (例)	$Q_m$ (例)
1	x: 0.05, y: 0.98, z: 0.02	0	17.5	0.55	580	130	2.5
2	x: 0.49, y: 0.49, z: 0.02	0.05	19.3	0.88	580	113	2.3
3	x: 0.05, y: 0.85, z: 0.10	0	18.8	0.50	480	120	4.0
4	x: 0.40, y: 0.40, z: 0.20	0.2	22.5	0.98	495	107	2.8
5	x: 0.04, y: 0.76, z: 0.20	0	17.0	0.61	490	128	4.5
6	x: 0.10, y: 0.84, z: 0.06	0.3	19.5	0.87	463	115	3.0
7	x: 0.05, y: 0.95, z: 0.02	0.05	22.4	0.88	390	140	3.8
8	x: 0.05, y: 0.95, z: 0.02	0.05	24.0	0.45	310	182	3.7
9	x: 0.05, y: 0.95, z: 0.02	0.2	22.6	0.83	275	180	2.5
10	x: 0.05, y: 0.95, z: 0.02	0.5	24.4	0.43	353	115	2.6
11	x: 0.09, y: 0.88, z: 0.03	0	27.8	0.55	330	132	2.1
12	x: 0.05, y: 0.95, z: 0.02	0.3	31.4	0.85	320	118	2.0

13°	0.09	0.81	0.10	0	22.5	0.57	840	108	2.0
14°	0.09	0.78	0.13	0.2	20.9	0.84	410	96	2.0
15°	0.09	0.78	0.13	0	20.7	0.68	870	100	2.2
16°	0.09	0.75	0.16	0.2	21.2	0.84	220	92	1.5
17°	0.09	0.75	0.16	0	27.4	0.55	490	91	2.0
18°	0.09	0.75	0.16	0.2	28.9	0.86	450	88	1.8
19°	0.19	0.75	0.05	0	22.8	0.62	400	160	1.9
20°	0.19	0.75	0.05	0.2	20.5	0.88	800	150	1.6
21°	0.27	0.68	0.10	0	22.4	0.69	210	282	2.8
22°	0.49	0.49	0.03	0.2	25.2	0.48	285	205	2.2
23°	0.49	0.49	0.03	0	24.5	0.77	160	400	2.5
24°	0.49	0.49	0.03	0.2	27.0	0.48	180	875	2.0
25°	0.49	0.49	0.03	0	24.0	0.78	280	450	2.8
26°	0.49	0.49	0.03	0.4	26.5	0.41	210	410	2.0

注) 底に印を付したものは本発明に含まれない組成物である。

特開 昭50-47193(6)

第1表の底9と底8ないし底10を比較すれば明らかなように、 $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3\text{-LiNbO}_3$ の三成分固溶体に副成分として酸化マンガン( $\text{MnO}$ )を含有せしめれば低い $Q_m$ の値を保持しながら電気機械結合係数( $k_r$ )を増大させ、しかも、そのばらつき、(標準偏差)を小さくしている。さらに、誘電率( $\epsilon$ )を低下せしめて超音波探傷器用振動子材料として量産性に富む優れた圧電性磁器に改善されている。

なお、 $\text{MnO}$ が0.05モル%未満では特性改善の効果は小さく副成分である $\text{MnO}$ の含有は有効でない。 $\text{MnO}$ が0.5モル%を超えると均一な磁器を得ることが困難になり $k_r$ が低下する。したがって、 $\text{MnO}$ の含有量は0.05~0.5モル%に限定される。

代 理 人 佐 田 内 原 晋